

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP 03/05228

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

24.04.03.

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 4月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-123646

[ST.10/C]:

[JP2002-123646]

出 願 人

Applicant(s):

小西化学工業株式会社

REC'D 20 JUN 2003

WIPO

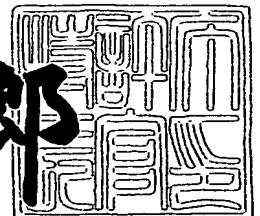
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 2日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3041467

【書類名】 特許願

【整理番号】 4A701JP

【提出日】 平成14年 4月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C317/00

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市小雑賀3丁目4番77号 小西化学工業株式会社内

【氏名】 大井 册雄

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市小雑賀3丁目4番77号 小西化学工業株式会社内

【氏名】 柳瀬 典男

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市小雑賀3丁目4番77号 小西化学工業株式会社内

【氏名】 北原 隆行

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市小雑賀3丁目4番77号 小西化学工業株式会社内

【氏名】 名手 伸之

【特許出願人】

【識別番号】 391010895

【氏名又は名称】 小西化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065215

【弁理士】

【氏名又は名称】 三枝 英二

【電話番号】 06-6203-0941

【選任した代理人】

【識別番号】 100076510

【弁理士】

【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

【識別番号】 100086427

【弁理士】

【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100090066

【弁理士】

【氏名又は名称】 中川 博司

【選任した代理人】

【識別番号】 100094101

【弁理士】

【氏名又は名称】 館 泰光

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706160

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トリヒドロキシトリフェニルジスルホンを含む粗ジヒドロキシジフェニルスルホンを、水系溶媒中、溶解状態または懸濁状態とし、pHを5以上7以下に調整し、必要により冷却して、析出するジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶を分離することを特徴とするジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

【請求項2】 トリヒドロキシトリフェニルジスルホンを含む粗ジヒドロキシジフェニルスルホンを、水系溶媒中、アルカリを添加して溶解状態または懸濁状態とし、次いで酸性物質を添加してpHを5以上7以下に調整し、必要により冷却して、析出するジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶を分離することを特徴とするジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

【請求項3】 pHを6以上7未満に調整することを特徴とする請求項1または2に記載のジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

【請求項4】 粗ジヒドロキシジフェニルスルホン中のトリヒドロキシトリフェニルジスルホンの含有量が、30重量%以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

【請求項5】 結晶を分離する温度が60℃以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン（以下、4, 4'-一体ともいう）、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン（以下、2, 4'-一体ともいう）、またはそれらの混合物は、エンジニアリングポリマー原料、感熱紙用顕色剤な

どの用途に有用である。しかしながら、ジヒドロキシジフェニルスルホンの生成反応で副生するトリヒドロキシトリフェニルジスルホン（以下、トリ体ともいう）および着色性不純物は、ジヒドロキシジフェニルスルホンの性能を低下させる原因となるため、その効果的な除去法が求められていた。

【 0 0 0 3 】

本発明は、ジヒドロキシジフェニルスルホンの異性体組成を変化させずに、トリ体と着色性不純物のみを効果的に除去する、ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記に示すとおりジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法を提供するものである。

項 1. トリヒドロキシトリフェニルジスルホンを含む粗ジヒドロキシジフェニルスルホンを、水系溶媒中、溶解状態または懸濁状態とし、pH を 5 以上 7 以下に調整し、必要により冷却して、析出するジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶を分離することを特徴とするジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

。

項 2. トリヒドロキシトリフェニルジスルホンを含む粗ジヒドロキシジフェニルスルホンを、水系溶媒中、アルカリを添加して溶解状態または懸濁状態とし、次いで酸性物質を添加して pH を 5 以上 7 以下に調整し、必要により冷却して、析出するジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶を分離することを特徴とするジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

項 3. pH を 6 以上 7 未満に調整することを特徴とする項 1 または 2 に記載のジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

項 4. 粗ジヒドロキシジフェニルスルホン中のトリヒドロキシトリフェニルジスルホンの含有量が、30 重量%以下であることを特徴とする項 1 ～ 3 のいずれかに記載のジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

項 5. 結晶を分離する温度が 60℃以下であることを特徴とする項 1 ～ 4 のいずれかに記載のジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

【 0 0 0 5 】

【発明の実施の形態】

本発明においては、トリ体を含有する粗ジヒドロキシジフェニルスルホン、水系溶媒中、溶解状態または懸濁状態で pH を 5 以上 7 以下に調整することを必須とする。しかしながら、この態様の中には、例えば、該トリ体を含有する粗ジヒドロキシジフェニルスルホン水系溶媒中に加えただけで上記 pH 範囲に入れば特に pH 調整を必要としないので、この場合も包含される。

【 0 0 0 6 】

本発明における原料の、トリ体を含有する粗ジヒドロキシジフェニルスルホンとしては、特に限定されるものではなく、溶媒を含んだジヒドロキシジフェニルスルホンの反応生成物、該反応生成物から溶媒を除去した乾涸物、該反応生成物からスルホン酸類を除去したもの、該反応生成物に塩基性水溶液を加えてジヒドロキシジフェニルスルホンの異性体類を抽出分離した溶液、または市販の異性体混合物粗製品などを用いることができる。

【 0 0 0 7 】

その粗ジヒドロキシジフェニルスルホン中のトリ体の含有量は、30 重量%以下であるのが好ましく、20 重量%以下であるのがより好ましい。また、粗ジヒドロキシジフェニルスルホン中の 2, 4' - 一体と 4, 4' - 一体の重量比は、2, 4' - 一体 / 4, 4' - 一体 = 0 / 100 ~ 99 / 1 であるのが好ましく、0.1 / 99.9 ~ 98 / 2 であるのがより好ましい。粗ジヒドロキシジフェニルスルホンは、スルホン酸類および反応溶媒等を含有していても良い。

【 0 0 0 8 】

本発明において用いられる水系溶媒としては、水が好ましい。この水は、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の炭素数 1 ~ 3 のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エチレングリコール、ジエチレングリコール等の多価アルコール類等の水溶性溶媒を、40 重量%以下含有していても良い。

【 0 0 0 9 】

水系溶媒の使用量は、粗ジヒドロキシジフェニルスルホンに対して 20 重量倍

以下であるのが好ましく、0.5～10重量倍であるのがより好ましく、2～8重量倍であるのが特に好ましい。

【0010】

本発明において用いられるアルカリとしては、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 等のアルカリ金属水酸化物、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 等のアルカリ金属炭酸塩、 LiHCO_3 、 NaHCO_3 、 KHCO_3 等のアルカリ金属重炭酸塩、アンモニア、トリエチルアミン等のアミン化合物等が挙げられる。これらの中では、アルカリ金属水酸化物が好ましく、 NaOH がより好ましい。

【0011】

アルカリの使用量は、粗ジヒドロキシジフェニルスルホン中の2, 4'-一体、4, 4'-一体およびトリ体の合計量に対して、2当量以下であるのが好ましく、0.001～1当量であるのがより好ましい。ここで1当量とは、2, 4'-一体、4, 4'-一体およびトリ体の合計1モルを、2, 4'-一体の一アルカリ金属塩、4, 4'-一体の一アルカリ金属塩およびトリ体の一アルカリ金属塩の合計1モルに変えるのに必要なアルカリの量をいう。従って、アルカリとしてアルカリ金属水酸化物やアルカリ金属重炭酸塩やアミン化合物を用いる場合には、粗ジヒドロキシジフェニルスルホン中の2, 4'-一体、4, 4'-一体およびトリ体の合計量に対して、2倍モル量以下であるのが好ましく、0.001～1倍モル量であるのがより好ましい。また、アルカリとしてアルカリ金属炭酸塩を用いる場合には、粗ジヒドロキシジフェニルスルホン中の2, 4'-一体、4, 4'-一体およびトリ体の合計量に対して、1倍モル量以下であるのが好ましく、0.0005～0.5倍モル量であるのがより好ましい。

【0012】

なお、粗ジヒドロキシジフェニルスルホンにスルホン酸類が含まれている場合には、上記使用量に加えて、スルホン酸類の中和当量に相当する量のアルカリを添加することが好ましい。

【0013】

粗ジヒドロキシジフェニルスルホンにアルカリを添加して溶解状態または懸濁状態とする際の温度は、室温から溶媒の沸騰温度までの範囲内であるのが好まし

い。必要に応じて加圧にしても良い。また、必要に応じて溶解状態で活性炭処理を行っても良いし、還元剤を添加して脱色操作を行っても良い。

【0014】

次に、粗ジヒドロキシジフェニルスルホンの溶液または懸濁液に、酸性物質を添加する。この酸性物質としては、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸等の鉱酸、酢酸等の有機酸等が挙げられる。

【0015】

溶液または懸濁液に酸性物質を添加し、必要に応じて冷却すると、2, 4'-体および4, 4'-体からなるジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物が晶析する。この際の液のpHは5以上7以下であり、6以上7未満であるのが好ましく、6.2～6.8であるのがより好ましい。また、晶析温度としては、室温～90℃の範囲内であるのが好ましい。

【0016】

析出したジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物結晶は、濾過（真空濾過、加圧濾過、遠心分離等）、デカンテーション等の一般的な固液分離方法により、分離することができる。結晶を分離する際の温度は、60℃以下であるのが好ましく、50℃以下であるのがより好ましく、20～45℃であるのが特に好ましい。

【0017】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、水系溶媒を用いて、ジヒドロキシジフェニルスルホンの異性体組成を変化させずに、トリ体と着色性不純物のみを極めて効果的に除去することができる。

【0018】

また、有機溶媒を使用しないので、操作性、安全性、衛生面、経済性において非常に優れている。

【0019】

【実施例】

以下、実施例により、本発明の方法をさらに具体的、詳細に説明する。

【 0 0 2 0 】

実施例 1

4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン 7 5 重量%、2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン 2 0 重量% およびトリヒドロキシトリフェニルジスルホン 5 重量% を含有する粗ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物 (5 % アセトン溶液の A P H A が 1 0 0 0) 1 0 0 g (4, 4' - 一体と 2, 4' - 一体とトリ体の合計 : 0 . 3 9 モル) に、水 3 0 0 g と水酸化ナトリウム 8 g (0 . 2 モル、4, 4' - 一体と 2, 4' - 一体とトリ体の合計に対して 0 . 5 倍モル) を加え、9 0 ° C に加熱して溶解した。この溶液に 5 0 ° C で 5 0 % 硫酸を加えて p H を 6 . 5 に調整し、3 5 ° C まで冷却して析出した結晶を濾別、水洗、乾燥して、9 2 g の乾燥結晶を得た。H P L C 分析の結果、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン 7 8 . 9 重量%、2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン 2 1 . 0 重量% およびトリヒドロキシトリフェニルジスルホン 0 . 1 重量% を含有しており、5 % アセトン溶液の A P H A は 4 0 0 であった。

【 0 0 2 1 】

実施例 2

4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン 5 0 重量%、2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン 4 0 重量% およびトリヒドロキシトリフェニルジスルホン 1 0 重量% を含有する粗ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物 (5 % アセトン溶液の A P H A が 1 5 0 0) 1 0 0 g (4, 4' - 一体と 2, 4' - 一体とトリ体の合計 : 0 . 3 8 モル) を使用した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、8 9 g の乾燥結晶を得た。H P L C 分析の結果、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン 5 5 . 8 重量%、2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン 4 4 . 0 重量% およびトリヒドロキシトリフェニルジスルホン 0 . 2 重量% を含有しており、5 % アセトン溶液の A P H A は 5 0 0 であった。

【 0 0 2 2 】

実施例 3

4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン 9 5 重量%、2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン 2 重量% およびトリヒドロキシトリフェニルジスルホン

3重量%を含有する粗ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物（5%アセトン溶液のAPHAが1000）100g（4, 4'-一体と2, 4'-一体とトリ体の合計：0.40モル）を使用した以外は実施例1と同様の操作を行い、95gの乾燥結晶を得た。HPLC分析の結果、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン98重量%、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン2重量%およびトリヒドロキシトリフェニルジスルホン0重量%を含有しており、5%アセトン溶液のAPHAは400であった。

【0023】

実施例4

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン69重量%、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン19重量%およびトリヒドロキシトリフェニルジスルホン12重量%を含有する粗ジヒドロキシジフェニルスルホン異性体混合物（5%アセトン溶液のAPHAが1000）100g（4, 4'-一体と2, 4'-一体とトリ体の合計：0.38モル）に、メタノール40mlと水360mlの混合液および水酸化ナトリウム4.8g（0.12モル、4, 4'-一体と2, 4'-一体とトリ体の合計に対して0.3倍モル）を加え、80℃に加熱して溶解した。この溶液に50℃で硫酸を加えてpHを6.7に調整し、25℃まで冷却して析出した結晶を濾別、水洗、乾燥して、80gの乾燥結晶を得た。HPLC分析の結果、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン78重量%、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン22重量%およびトリヒドロキシトリフェニルジスルホン0重量%を含有しており、5%アセトン溶液のAPHAは300であった。

【0024】

比較例1

実施例1において、50%硫酸の添加量を減らしてpHを7.5に調整した以外は実施例1と同様の操作を行った。得られた乾燥結晶は79gであり、実施例1に比較して13g収量が低下した。HPLC分析の結果、この乾燥結晶は、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン85重量%、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン15重量%およびトリヒドロキシトリフェニルジスルホン0重量%を含有しており、5%アセトン溶液のAPHAは200であった。

【 0 0 2 5 】

比較例 2

実施例 1 において、50%硫酸の添加量を増やして pH を 4.0 に調整した以外は実施例 1 と同様の操作を行った。得られた乾燥結晶は 98 g であった。HPLC 分析の結果、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン 76 重量%、2, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン 19 重量% および トリヒドロキシトリフェニルジスルホン 5 重量% を含有しており、5% アセトン溶液の APHA は 1000 であった。トリヒドロキシトリフェニルジスルホン および 着色性不純物は、ほとんど除去できなかった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ジヒドロキシジフェニルスルホンの異性体組成を変化させずに、トリヒドロキシトリフェニルジスルホンと着色性不純物のみを効果的に除去する、ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法を提供する。

【解決手段】 トリヒドロキシトリフェニルジスルホンを含む粗ジヒドロキシジフェニルスルホンを、水系溶媒中、溶解状態または懸濁状態とし、pHを5以上7以下に調整し、必要により冷却して、析出するジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶を分離することを特徴とするジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [391010895]

1. 変更年月日 1991年 1月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 和歌山県和歌山市小雑賀3丁目4番77号

氏 名 小西化学工業株式会社